



**RICARDO VELLOSO LELO**

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO  
MAGNÉTICOS DOPADOS COM COBRE OU  
NÍQUEL SUPORTADOS EM SÍLICA: USO  
COMO CATALISADORES REDOX**

**LAVRAS – MG**

**2016**

**RICARDO VELLOSO LELO**

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS DOPADOS COM  
COBRE OU NÍQUEL SUPORTADOS EM SÍLICA: USO COMO  
CATALISADORES REDOX**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Mario César Guerreiro

**LAVRAS – MG**

**2016**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha  
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados  
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Lelo, Ricardo Velloso.

Síntese de óxidos de ferro magnéticos dopados com cobre ou níquel suportados em sílica: uso como catalisadores redox / Ricardo Velloso Lelo. – Lavras: UFLA, 2016.

68 p.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador(a): Mario César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Óxido de ferro magnético. 2. Sílica como suporte. 3. Cobre como dopante. 4. Níquel como dopante. 5. Síntese. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**RICARDO VELLOSO LELO**

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS DOPADOS COM  
COBRE OU NÍQUEL SUPORTADOS EM SÍLICA: USO COMO  
CATALISADORES REDOX**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 9 de março de 2016.

Dra. Iara do Rosário Guimarães      UFLA

Dra. Lígia Maria Mendonça Vieira      UFF

Dr. Mario César Guerreiro

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2016**

## AGRADECIMENTOS

A toda a minha família, em especial minha mãe, meu pai, meus dois irmãos, que sempre estiveram por perto, me ajudando nas dificuldades e deixando os dias mais felizes. Agradeço também à minha cunhada Ju e minha madrinha e padrinho, por estarem sempre me incentivando nessa caminhada.

À Ingrid, minha grande companheira de todos os dias, pois sem ela não sei se teria conseguido ter cabeça e força para tudo isso. Uma menina de ouro que me fez crescer e me ensinou a viver a vida de um jeito mais feliz e mais legal ao longo desses anos, sempre pensando no nosso futuro juntos.

Ao professor Guerreiro, por ter me aceitado no grupo de pesquisa e me acolhido como orientador e amigo ao longo do tempo, me mostrando que as etapas da universidade lhe dão títulos, mas o importante sempre é você aumentar seu conhecimento e se fundamentar cada vez mais.

Aos professores que sempre estavam disponíveis para uma discussão e para dar explicações sobre a vida no laboratório, como a Iara, Jonas e Fabiano, entre outros.

Aos amigo/irmãos que fiz nessa jornada, Formiga, Mozarte, Marcão, Fernandinha (também conhecida como Kxumba), Will, Josué, Rosembergue, Grasi, Dri Maneira, Eltão, Kassiana, Aline, Pricila, etc.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida para a realização deste projeto de pesquisa.

À CAPES, pela bolsa de estudos e ao CNPq, à FINEP e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O trabalho foi realizado com o objetivo de propor um método de síntese para o preparo de óxidos de ferro magnéticos dopados com cobre ou níquel para serem suportados em sílica amorfa, a fim de aumentar a atividade catalítica em reações redox e reduzir o custo de produção do catalisador. Além disso, estudou-se a variação na proporção (mol%) dos dopantes, buscando modificações estruturais para a promoção de grupos mais ativos em suas estruturas. Os materiais resultantes foram caracterizados por análise termogravimétrica, que gerou a temperatura correta para o tratamento térmico; espectroscopia vibracional na região do infravermelho, que possibilitou a visualização das ligações da sílica e algumas bandas referentes ao óxido de ferro; espectroscopia Raman, mostrando as possibilidades de ocorrência dos metais dopantes no catalisador; difração de raios X, para inferir sobre as fases do óxido de ferro que foram formadas e microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por energia dispersiva de raios X, que demonstraram não ter havido aglomeração na superfície do catalisador e que existem os dopantes nos materiais. Os materiais foram testados quanto à atividade catalítica em reações de oxidação do azul de metileno, como composto orgânico modelo, via processo tipo Fenton e tipo fotoFenton. Os materiais dopados com cobre forneceram elevadas capacidades de degradação na presença de luz ultravioleta, frente aos compostos de referência, e os materiais dopados com níquel alcançaram um potencial intermediário nessas comparações. O aumento da atividade catalítica pode ter ocorrido pela substituição isomórfica de alguns átomos de ferro pelos átomos de cobre ou níquel, gerando deformidades na estrutura cristalina e maiores quantidades de sítios ativos na superfície dos materiais, o que é cineticamente favorável para a química Fenton. Dessa forma, pode-se inferir que o processo de dopagem dos óxidos de ferro magnéticos, juntamente com o suporte, aumentou significativamente a fotossensibilidade dos materiais, da mesma forma como ocorreu o aumento da atividade referente ao processo tipo Fenton, em relação à proporção massa/massa em ferro.

Palavras-chave: Óxido de ferro magnético. Sílica como suporte. Cobre como dopante. Níquel como dopante. Síntese.

## ABSTRACT

The study was conducted with the aim to propose a synthesis method for the preparation of magnetic iron oxides doped with copper or nickel to be supported on amorphous silica, in order to increase the catalytic activity in redox reactions and reduce the production cost of the catalyst. In addition, we studied the variation in the proportion (mol%) of dopant seeking structural changes to promote more active groups in their structures. The resulting materials were characterized by thermogravimetric analysis, we generated the correct temperature for the heat treatment, vibrational spectroscopy in the infrared region, which enabled the visualization of the silica bonds and some bands related to iron oxide, Raman spectroscopy, showing the possibilities occurrence of the dopant metals in the catalyst, diffraction X-rays, to infer on the phase of the iron oxide were formed and scanning electron microscopy and elemental analysis by energy dispersive X-ray, which showed us that there was no agglomeration in and the catalyst surface and showed that there are dopants in the material. The materials were tested for catalytic activity in oxidation reaction with methylene blue as a model organic compound via Fenton type and process type fotoFenton. The copper doped materials provided high capacity degradation in the presence of ultraviolet light across the reference compounds, materials doped with nickel reached an intermediate potential in these comparisons. The increased catalytic activity may be due to isomorphous substitution of certain atoms of iron by copper or nickel atoms produced deformities in the crystal structure and higher amounts of active sites on the surface of the material, which is kinetically favorable for Fenton chemistry. Thus it can be inferred that the process of doping of iron oxides together with the support, significantly increased the photosensitivity of the materials, in the same way as was increased activity regarding the process type Fenton in mass/mass iron proportion.

Keywords: Magnetic iron oxide. Silica as support. Copper as dopant. Nickel as dopant. Synthesis.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	11
2.1	Maghemita.....	11
2.2	Magnetita.....	12
2.3	Sílica como suporte.....	13
2.4	Cobre como dopante.....	15
2.5	Níquel como dopante.....	16
3	<b>Objetivos</b> .....	18
3.1	Objetivos gerais.....	18
3.2	Objetivos específicos.....	18
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	19
4.1	Sínteses dos materiais.....	19
4.2	Caracterização dos materiais.....	20
4.2.1	Análise termogravimétrica .....	20
4.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	20
4.2.3	Espectroscopia raman .....	21
4.2.4	Difratometria de raios X.....	21
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	21
4.3	Testes catalíticos .....	22
4.3.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	22
4.3.2	Decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ em presença de azul de metileno .....	23
4.3.3	Processo fotofenton.....	24
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA OS MATERIAIS QUE CONTÊM COBRE</b> .....	25
5.1	Análise termogravimétrica .....	25
5.2	Difração de raios X.....	26
5.3	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	30
5.4	Espectroscopia raman .....	32
5.5	Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar .....	34
5.6	Testes catalíticos .....	38
5.6.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	38
5.6.2	Processo tipo fenton.....	39
5.6.3	Processo tipo fotofenton .....	41
5.7	Considerações finais acerca dos materiais de cobre.....	43
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA OS MATERIAIS QUE CONTÊM NÍQUEL</b> .....	44
6.1	Análise termogravimétrica .....	44
6.2	Difração de raios X.....	45
6.3	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	49

<b>6.4</b>	<b>ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	<b>51</b>
<b>6.5</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar</b> .....	<b>53</b>
<b>6.6</b>	<b>Testes catalíticos</b> .....	<b>57</b>
<b>6.6.1</b>	<b>Decomposição de peróxido de hidrogênio</b> .....	<b>57</b>
<b>6.6.2</b>	<b>Processo tipo fenton</b> .....	<b>58</b>
<b>6.6.3</b>	<b>Processo tipo fotofenton</b> .....	<b>60</b>
<b>6.7</b>	<b>Considerações finais acerca dos materiais de níquel</b> .....	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O ferro é o metal mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta (COEY, 1975). Uma pequena parte de origem meteorítica ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro (CARDOSO et al., 2012). A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , mas é rapidamente oxidada na superfície a  $\text{Fe}^{3+}$ .

Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 70% em massa de ferro, goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), 63% em massa de ferro, e a magnetita, que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa (GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008). Esses óxidos representam uma família de materiais, o que os torna muito importantes, do ponto de vista científico e tecnológico, com notável diversidade de propriedades químicas e físicas de grande interesse para as indústrias de base, tanto como as indústrias de tratamento de efluentes, devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às suas propriedades redox e texturais, interessantes para esses processos.

Catalisadores e adsorventes, não apenas à base de óxidos de ferro, têm sido utilizados em diversos processos industriais, tais como síntese de amônia, conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (HTS), reação de Fischer-Tropsch, desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno e amoxidação do propeno a acrilonitrila (FARRAUTO; BARTHOLOMEW, 1997; GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008; LECONTE, 1994; PERGHER, 2005). As propriedades e o desempenho dos catalisadores

industriais, assim como os processos redox, que ocorrem na superfície dos catalisadores, são alterados pela adição de promotores. Na literatura (DRY; PLESSIS; LEURITZ, 1966; MCFARLAND; METIU, 2013), são encontrados estudos envolvendo catalisadores dopados com  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  e  $\text{Si}^{+4}$ . Entre eles, o cobre e o níquel foram considerados os mais promissores. Devido ao aumento na atividade catalítica, proporcionado pelo uso destes metais como promotores, neste trabalho eles foram utilizados como dopante em nanopartículas de óxidos de ferro magnéticas, juntamente com um modelo de suporte, a sílica, no intuito de aumentar a área superficial específica e diminuir o custo do catalisador.

A sílica foi escolhida por ser um dos compostos mais abundantes da Terra e amplamente utilizada na pesquisa básica e na indústria. Também é um importante material, que evita a agregação de núcleos magnéticos em meios líquidos, intermediado pela atração dipolar magnética entre as nanopartículas na formação do suporte (BUMB et al., 2008). O revestimento com sílica fornece uma proteção para as nanopartículas, prevenindo o processo de lixiviação num ambiente ácido, aumentando a sua estabilidade térmica e química. Além disso, é um material versátil para a modificação da superfície, o que é devido à existência de abundantes grupos silanóis na superfície da sílica. Silanóis podem facilmente reagir com álcoois e agentes de acoplamento de silanos para produzirem a dispersão estável em solventes não aquosos (DENG, 2005; MAZALEYRAT et al., 2009).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção são abordados os assuntos referentes às estruturas dos óxidos de ferro, dos dopantes e do suporte que foram utilizados.

### 2.1 Maghemita

A maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 1), tem estrutura semelhante à da magnetita, com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos e tetraédricos. É um óxido estável e transforma-se em hematita de modo irreversível, quando aquecido a 400 °C. A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são paramagnéticas (ARAÚJO; SOUZA; RANGEL, 2002).

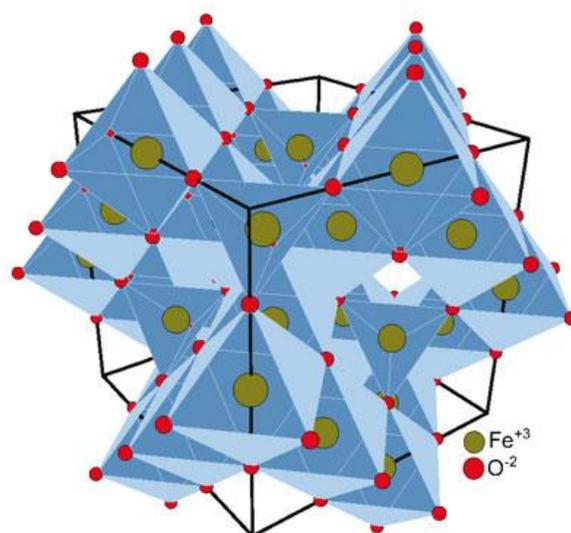


Figura 1 Estrutura cristalina da maghemita ([http://www.emg.ing.tu-bs.de/forschung/material/maghemite\\_d.html](http://www.emg.ing.tu-bs.de/forschung/material/maghemite_d.html))

A maghemita pode ser utilizada no tratamento de águas poluídas como um adsorvente, separando facilmente os contaminantes da água pela aplicação de um campo magnético (GIRGINOVA et al., 2010). Esta partícula forma, facilmente, aglomerados, devido à interação interpartículas e pode perder/diminuir as propriedades associadas com suas nanoestruturas, como menores valores de magnetização (YOON et al., 2006). Com relação a isso, todas as estratégias de proteção chegam ao resultado da estrutura de *core-shell* e de suporte das nanopartículas magnéticas. Vários materiais de utilização como suporte estão sendo introduzidos como estrutura de concha (*core-shell*), como na Figura 2, incluindo óxidos metálicos, polímeros, metais preciosos e a sílica (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007). Dentre esses materiais de suporte, a sílica tem sido a primeira opção de escolha, devido às suas propriedades favoráveis já citadas.



Figura 2 Demonstração de partícula magnética em estrutura de concha com  $\text{SiO}_2$  (STUTZ et al., 2012)

## 2.2 Magnetita

A magnetita (Figura 3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , é um óxido de valência mista, uma vez que o ferro apresenta estados de oxidação +2 e +3, sendo um terço no estado de oxidação +2 e dois terços no estado de oxidação +3. Tem estrutura de espinélio invertido, com íons  $\text{O}^{2-}$  formando um arranjo cúbico de face centrada. Como os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante da presença destes íons. Entretanto, todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo

comportamento magnético do material (SANTANA, 2008; SILVA; BERNADOU; GARCIA, 1994).

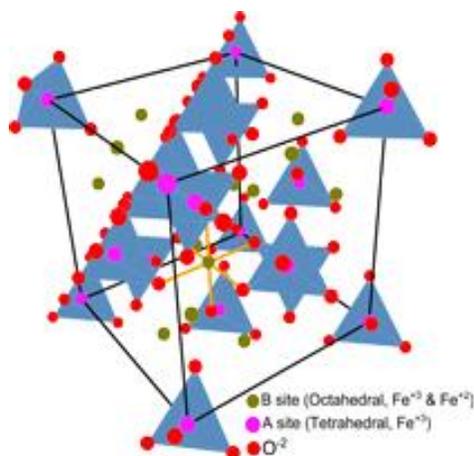


Figura 3 Estrutura cristalina da magnetita ([http://www.emg.ing.tu-bs.de/forschung/material/magnetite\\_d.html](http://www.emg.ing.tu-bs.de/forschung/material/magnetite_d.html))

As nanopartículas de magnetita são altamente susceptíveis à oxidação quando expostas ao ar, devido à grande área superficial (MURAD; SCHWERTMANN, 1993).

### 2.3 Sílica como suporte

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), que existe na forma cristalina e amorfa, sendo a segunda fase subdividida em naturais e sintéticas. As sílicas sintéticas ocorrem em diversas formas e são classificadas como sílica coloidal, sílica gel, sílicas fumegadas e precipitada (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005).

Na obtenção da sílica amorfa, existem parâmetros específicos que são controlados independentemente, como área superficial, volume e tamanho do poro, assim como o diâmetro das partículas. Estes parâmetros governam o

comportamento físico-químico da sílica. Portanto, qualquer alteração nos métodos de obtenção de sílica amorfa afetará o comportamento físico-químico deste material (COSTA NETO, 2014).

A sílica utilizada é a fumegada, que pode ser obtida por processo que envolve alta temperatura, designado de processo em fase de vapor, VPP. Ela é obtida pela hidrólise, em alta temperatura ( $>1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), do tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) na presença de hidrogênio e oxigênio, A sílica é formada quando o tetracloreto de silício reage com o hidrogênio para formar gotículas de dióxido de silício, construindo partículas primárias que estão ligadas entre si em cadeias lineares. As características da sílica produzida podem ser controladas por uma variação da concentração dos reagentes, da temperatura da chama e do tempo de presença na câmara de combustão. Esse processo resulta na obtenção de sílica pura com baixa quantidade de grupos silanóis, baixo teor de água com partículas de tamanho menor. Em solução aquosa ou sob condições hidrotérmicas, as sílicas fumegadas formam as chamadas sílicas coloidais ou sílicas mesoporosas (BRINKER; SCHERER, 1990; ILLER, 1979).

A sílica fumegada é utilizada como agente reforçante de compostos de silicone e polímeros orgânicos. Polímeros sem aditivos têm baixa resistência mecânica. Adicionando-se sílica fumegada à borracha, por exemplo, sua resistência mecânica no alongamento e na ruptura aumenta, permitindo que este composto possa ser alongado e deformado sem quebrar.

Os catalisadores suportados têm maior empregabilidade industrial, sendo constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Os óxidos metálicos podem ser depositados no suporte por reação com grupos silanóis para formar uma nova fase na superfície. Nos últimos anos, foram estudados extensivamente os métodos de preparação, as propriedades do suporte e o fenômeno de interação entre a fase ativa e o suporte (HADJIIVANOV, 1998; IONESCU et al., 2002; JUNG; BELL,

2000; MÁRQUEZ; SANZ, 2004; MEKHEMER; BALBOUL, 2001; PEREGO; VILLA, 1997; TANABE, 2003). O revestimento de polímeros sob nanopartículas magnéticas e cascas de sílica tem sido extensamente estudado (HONG; RHEE, 2007; TANVEER et al., 2010).

## 2.4 Cobre como dopante

O cobre é um elemento químico de símbolo Cu (do latim *cuprum*), número atômico 29 (29 prótons e 29 elétrons) e de massa atômica 63,6 u. À temperatura ambiente o cobre encontra-se no estado sólido. Classificado como metal de transição, pertence ao grupo 11 (1B) da Classificação Periódica dos Elementos. É um dos metais mais importantes industrialmente, de coloração avermelhada, dúctil, maleável e bom condutor de eletricidade (ESPIRIDIÃO; NÓBREGA, 1999).

O cobre forma uma rica variedade de compostos com estados de oxidação de +1 e +2. Ele não reage com água, mas reage lentamente com o oxigênio atmosférico, formando uma camada marrom-escura de óxido de cobre. O mesmo tem sido considerado, por vários autores, um promotor importante para os óxidos de ferro, pois aumenta a atividade deles em relação às reações em processos oxidativos avançados (CARNEIRO; RANGEL, 1999).

A influência do cobre sobre algumas composições de óxidos de ferro magnéticos tem sido bastante estudada por vários pesquisadores, ao longo das últimas décadas, no intuito de melhorar algumas propriedades e características destes materiais; a adição de cobre em ferritas também é utilizada para melhorar suas propriedades eletrônicas e magnéticas (TORQUATO et al., 2008). Por outro lado, as ferritas formadas, denominação dada ao o óxido de ferro magnético dopado com cobre, têm despertado interesse da indústria eletrônica

devido às boas propriedades elétricas e magnéticas em dispositivos que atuam em altas frequências (PYUN; BAEK, 1985).

Um dos efeitos mais marcantes da dopagem com cobre em sistemas de estrutura espinélio é a distorção tetragonal que ocorre no parâmetro de rede da célula cúbica original do espinélio, ou seja, a célula unitária do espinélio pode sofrer um discreto alongamento em uma das arestas, quando da inclusão de certa quantidade de cobre. Este alongamento muda a simetria do sistema que passa de espinélio cúbico para tetragonal. Isto ocorre em decorrência do chamado efeito Jahn-Teller (AHMED et al., 2009; HUHEEY, 1981; LEE, 1997), o que propicia a ocorrência de fenômenos catalíticos no material pela adição de imperfeições em sua estrutura.

## **2.5 Níquel como dopante**

O níquel é um elemento químico de símbolo Ni e número atômico 28. É um metal brilhante branco-prateado com um ligeiro tom dourado. Este elemento pertence aos metais de transição e é duro e dúctil. Na crosta terrestre, o níquel é encontrado em combinação com ferro; uma mistura de ferro-níquel é proposta para a composição do núcleo interno da Terra (STIXRUDE; WASSERMAN; COHEN, 1997).

A utilização de níquel como uma liga de níquel-ferro de origem meteorítica é traçada desde 3500 a.C. O níquel foi isolado e classificado como um elemento químico, em 1751, por Axel Fredrik Cronstedt que, inicialmente, confundiu seu minério com um mineral de cobre. Uma fonte economicamente importante de níquel é a limonita, minério de ferro, que, muitas vezes, contém de 1% a 2% de níquel. Outros minérios importantes de níquel incluem garnierita e pentlandite (KERFOOT, 2000).

O elemento níquel pertence ao grupo 10 da tabela periódica e tem configuração eletrônica  $3d^8 4s^2$ . O elemento Ni pode ser encontrado nos estados de oxidação de (-1) a (+4), mas sua química é dominada pelo Ni(II) (LEE, 2000).

Devido às propriedades físicas e químicas únicas, o níquel metálico e seus compostos são amplamente utilizados na indústria moderna, empregados na preparação de várias ligas, tanto ferrosas como não ferrosas. O níquel melhora a resistência mecânica e química dos catalisadores (DENKHAUS; SALNIKOW, 2002; LEE, 2000).

Estudando o potencial do níquel como promotor de catalisadores em reações do tipo *high temperatura shift*, ou HTS, Lee et al. (2011) concluíram que esse metal era capaz de formar uma solução sólida com o óxido de ferro, produzindo um catalisador ativo na reação de HTS, mesmo sob condições altamente redutíveis. Também foi observada a elevação da área superficial específica com a inclusão do níquel como promotor.

Watanabe et al. (2009) também estudaram catalisadores de ferro e níquel e mostraram que a combinação de óxidos de ferro, níquel e alumínio resultou em um catalisador com elevada atividade catalítica em reações de oxidação.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivos gerais**

Este trabalho foi realizado com o objetivo de realizar o preparo de catalisadores baseados em óxidos de ferro magnéticos dopados com níquel ou cobre, e suportados em sílica, priorizando o aumento da atividade catalítica por meio da dispersão da fase ativa na sílica, a fim de produzir catalisadores mais ativos e com baixo custo.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Especificamente, objetivou-se:

- a) realizar a síntese do óxido de ferro (fase magnetita e maghemita) suportado em sílica;
- b) promover a modificação do óxido pela coprecipitação dos metais dopantes cobre ou níquel;
- c) suportar os materiais obtidos em sílica;
- d) caracterizar os materiais obtidos;
- e) avaliar como os catalisadores suportados se comportam em reações de oxidação de compostos orgânicos modelo.

## 4 METODOLOGIA

O experimento foi conduzido nos laboratórios da Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ), Bloco AI, no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, no período de março de 2014 a março de 2016.

### 4.1 Sínteses dos materiais

A magnetita foi preparada com uma proporção de 1:2 de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ . Toda a síntese foi feita em ambiente inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, com ultrassom e agitação mecânica vigorosa.

Para a magnetita pura seguiu-se uma trajetória adaptada ao método de Martinez-Mera et al. (2007) e Massart (1981), em que foram medidas as massas respectivas de cloreto férrico e cloreto ferroso, homogeneizou-se e gotejou-se a base hidróxido de amônio PA até pH 11 e surgir um precipitado preto e magnético. Em seguida, o material foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa, a 60 °C.

Para a síntese da magnetita dopada com cobre (0,5 e 2,5% mol) e suportada em sílica fumed, seguiu-se a mesma rota descrita, adicionando-se a proporção correta de cloreto cúprico para homogeneização com os sais de ferro. Logo após a formação do precipitado preto, adicionou-se a sílica e foi mantida agitação vigorosa por duas horas. O material resultante foi separado magneticamente, lavado até pH neutro e seco em estufa.

Para a síntese da magnetita dopada com níquel (0,5 e 2,5% mol) foi adotado o mesmo procedimento do material anterior, apenas trocando o sal de cobre pelo cloreto de níquel e seguindo toda a síntese da mesma forma.

Após a secagem de todos os materiais, fez-se um tratamento térmico utilizando-se um forno tubular e atmosfera inerte com gás nitrogênio (20

mL.min<sup>-1</sup>). A rampa de aquecimento foi de dez graus por minuto, estabilizando-se em 350 °C, por 90 minutos.

## **4.2 Caracterização dos materiais**

Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia RAMAN, difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS).

### **4.2.1 Análise termogravimétrica**

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando-se o aparelho DTG-60H TG-DTA MOD 8065 D1, da Shimadzu. Foi utilizado um termistor de Pt e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de referência. Cerca de 5,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente, com temperatura variando de 25 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de oxigênio.

### **4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho (FT-IR) foram obtidos em um espectrômetro IRAffinity-1S, Shimadzu Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

#### **4.2.3 Espectroscopia Raman**

As medidas de espalhamento Raman por transformada de Fourier (medidas à temperatura ambiente) foram realizadas utilizando-se o equipamento FT-Raman Bruker Vertex 70 com módulo Ram II.

#### **4.2.4 Difractometria de raios X**

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), utilizando-se um difratômetro de raios X Rigaku Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de  $1^\circ\theta \text{ min}^{-1}$ , com contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ .

#### **4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia e os elementos químicos presentes nos materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva de raios x em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, utilizando-se uma tensão de 25 kV. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte de alumínio sob uma fita de carbono dupla face e cobertas com uma camada muito fina de carbono.

### 4.3 Testes catalíticos

Os testes são feitos no intuito de demonstrar se os materiais sintetizados têm alguma atividade como catalisadores heterogêneos. Também é uma forma de comparar os materiais obtidos neste trabalho com as referências da literatura.

#### 4.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio (VETEC, 30% v/v) foi utilizado o sistema mostrado na Figura 4. O volume de  $O_2$  liberado pela reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida com sistema de equalização de pressão.

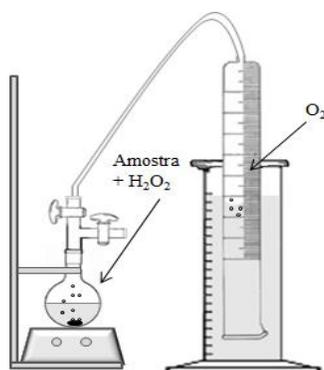


Figura 4 Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de  $H_2O_2$

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de  $O_2$  formada (Equação 1), em um sistema fechado, contendo 2,0 mL de solução de  $H_2O_2$  30% (v/v), 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg dos materiais preparados, sob agitação magnética em temperatura ambiente.



### 4.3.2 Decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ em presença de azul de metileno

O experimento também foi realizado na presença do composto orgânico azul de metileno (Figura 5), na concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . O teste de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em presença de compostos orgânicos permite inferir sobre o mecanismo de decomposição em do material. Os mecanismos mais comuns são do tipo vacância ou radicalar.

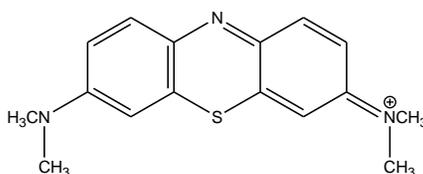


Figura 5 Estrutura do corante azul de metileno na forma catiônica

O azul de metileno (AM) é frequentemente utilizado como modelo de poluente referência por sua facilidade operacional no monitoramento da oxidação, baixa adsorção em óxidos de ferro e pela natureza da molécula de difícil degradação. Os testes catalíticos de degradação do azul de metileno foram realizados utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução de azul de metileno  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os resultados de oxidação do corante foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visíveis (Shimadzu-UV-1601 PC), em  $\lambda = 665 \text{ nm}$ .

### **4.3.3 Processo FotoFenton**

Foi realizado o teste de degradação do corante orgânico azul de metileno com a presença de luz UV, utilizando-se 80 mg de catalisador, 80 mL de azul de metileno  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os resultados de oxidação do corante foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em  $\lambda = 665 \text{ nm}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA OS MATERIAIS QUE CONTÊM COBRE

Foram obtidos dois materiais de referência e quatro materiais contendo cobre, conforme descrito a seguir.

Magnetita pura	Mag	
Magnetita + sílica fumed	MagSílica	
Magnetita + sílica fumed + Cobre 0,5%	MagSílicaCu0,5	
Magnetita + sílica fumed + cobre 0,5% tratado termicamente	MagSílicaCu0,5TT	
Magnetita + sílica fumed + cobre 2,5%	MagSílicaCu2,5	
Magnetita + sílica fumed + cobre 2,5% tratado termicamente	MagSílicaCu2,5TT	

### 5.1 Análise termogravimétrica

Foi feita a análise termogravimétrica no composto de referência, MagSílica, para poder inferir a temperatura ideal para o tratamento térmico, como visto na Figura 6.

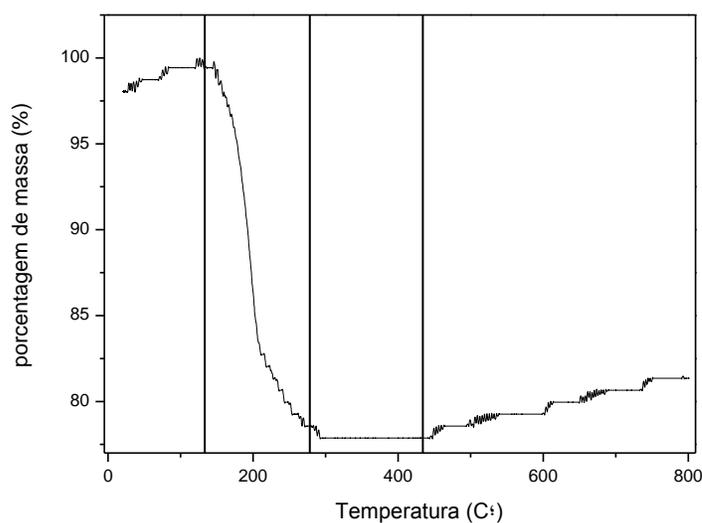


Figura 6 Curva de perda de massa para MagSílca

O procedimento ocorreu sob atmosfera oxidante, observando-se uma perda de massa entre 150 e 290 °C, possivelmente resultante da perda de água interna da sílica. Houve também um ganho de massa a partir de 450 °C, que se deve à oxidação da magnetita e sua mudança de fase para hematita. Nesse contexto foi escolhida a temperatura do tratamento térmico em 350 °C.

## 5.2 Difração de raios X

Os compostos apresentaram colorações diferentes partindo do preto, passando pelo acinzentado, o amarronzado até uma cor próximo ao laranja-escuro, mostrando que o dopante e o tratamento térmico podem interferir na coloração final do catalisador. Todos os seis materiais responderam à presença de um campo magnético externo. Na Figura 7 são apresentados os espectros de difração de raios X da magnetita pura e sua respectiva carta cristalográfica.

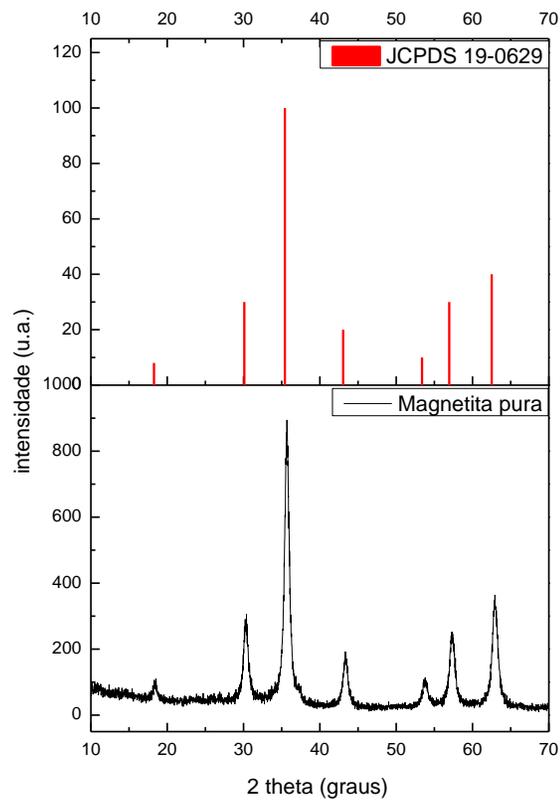


Figura 7 Difratoograma de raios X para a magnetita pura, obtido com radiação de Cu

A magnetita pura sintetizada corresponde perfeitamente à carta cristalográfica JCPDS 19-0629 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Na Figura 8 observa-se uma comparação dos difratogramas de raios X dos compostos de referência, Mag e MagSflica.

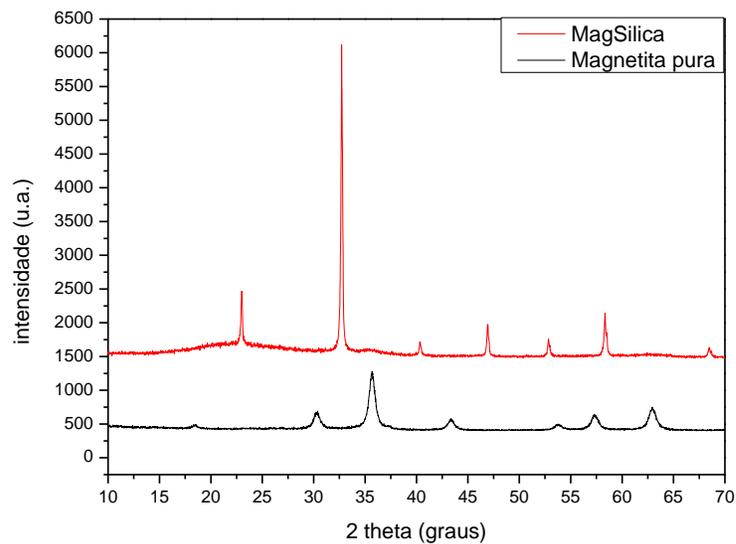


Figura 8 Difratoograma de raios X para a Mag e MagSilica, obtido com radiação de Cobre

Observa-se que a inserção da sílica modificou o padrão da carta cristalográfica da fase magnetita, porém, o material continuou com características magnéticas.

Com relação à inserção dos dopantes e suas proporções, na Figura 9 fazem-se as comparações dos difratogramas de raios X.

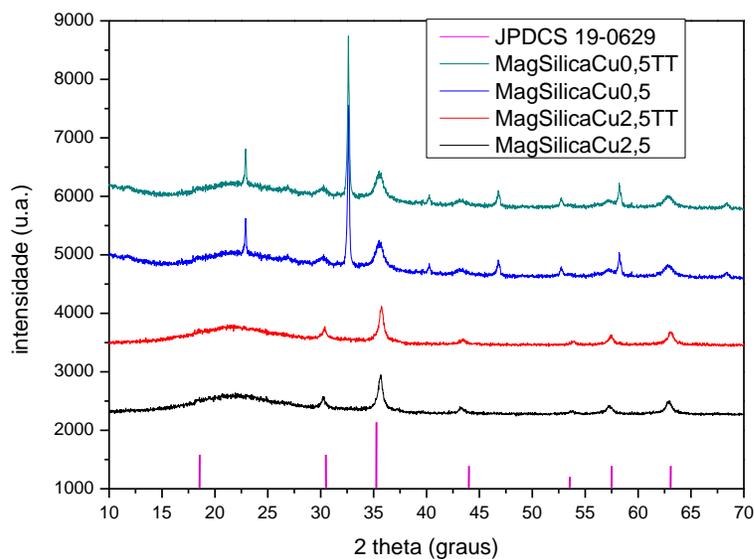


Figura 9 Difratogramas de raios X para os materiais dopados com cobre, obtidos com radiação de Cu

Nota-se, na Figura 9, que a proporção do dopante cobre em 0,5% do total do catalisador também não estabiliza a fase de ferro como magnetita, da mesma forma como ocorre no material de referência MagSílica, se fazendo com os picos em mesmos ângulos, diferentemente da proporção do dopante cobre em 2,5%, que consegue estabilizar a fase de ferro magnetita, tendo os picos difratados se correlacionado com a carta cristalográfica de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  JCPDS 19-0629). Com esse padrão foi possível fazer uma correlação com a carta cristalográfica da ferrita de ferro cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  JCPDS 77-0010) para investigar a possibilidade de substituição isomórfica de alguns átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  por átomos de  $\text{Cu}^{2+}$ , como comparado na Figura 10.

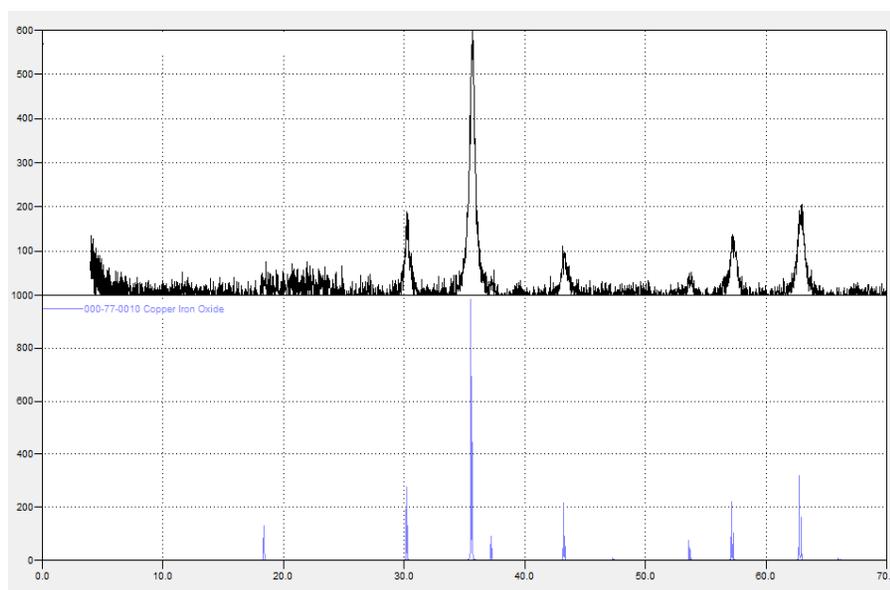


Figura 10 Comparação de padrões cristalográficos de **MagSíllicaCu2,5%** e **CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, obtidos com radiação de Cu

Dessa forma pode-se avaliar que, para a técnica de difração de raios X, a proporção de 2,5% do dopante obteve melhor resultado para a produção de magnetitas e para a possibilidade de substituição isomórfica do óxido de ferro em questão.

### 5.3 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

Para investigar as bandas de absorção molecular na região do infravermelho foi feita a análise de FTIR, mostrada na Figura 11, na faixa de número de onda entre 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em que é possível comparar as bandas de ligações da sílica com as bandas de ligações dos óxidos de ferro. A linha preta do espectro é tomada como referência, pois é sílica pura, e os catalisadores têm 85% de sílica como suporte.

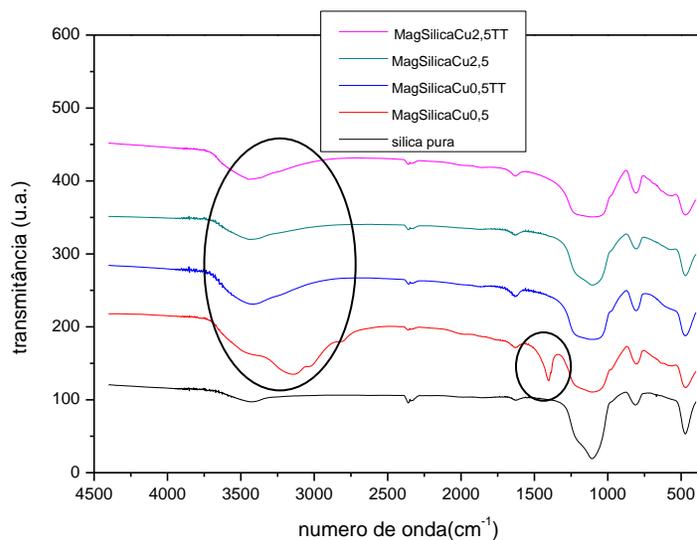


Figura 11 Espectro de infravermelho para os materiais de cobre

Na Tabela 1 descreve-se o número de onda em que as bandas de absorção molecular da sílica aparecem.

Tabela 1 Bandas de absorção da sílica

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
458	Deformação Si-O-Si
790	Estiramento simétrico Si-O
950	Estiramento assimétrico Si-OH
1030-1230	Estiramento assimétrico Si-O-Si
1640	Deformação de H-O-H
3680-3200	Estiramento dos grupos -OH

Fonte: Ferreira (2009)

As bandas de absorção molecular da sílica, possivelmente, estão se superpondo às bandas do dopante e a maior parte das bandas do óxido de ferro. Existem dois locais do espectro com bandas características de óxidos de ferro, entre  $3.740-3.640\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento de Fe-OH de superfície maghemita, e próximo a  $1.400\text{ cm}^{-1}$ , apenas na linha vermelha, que corresponde à ferridrita.

#### 5.4 Espectroscopia Raman

Foram realizadas as análises de espectroscopia Raman no intuito de elucidar a mistura de fases dos óxidos de ferro propostas anteriormente. O espectro gerado pelo composto MagSilicaCu0,5% corrobora o difratograma de raios X, contendo bandas características das fases hematita, magnetita e maghemita, como visto na Tabela 2 e na Figura 12.

Tabela 2 Picos de espectroscopia Raman

Hematita (Hm)	$220\text{ cm}^{-1}$ (intenso)	$290\text{ cm}^{-1}$ (intenso)	$1320\text{ cm}^{-1}$
Magnetita (Mg)	$670\text{ cm}^{-1}$ (intenso)		
Maghemita (Mh)	$670-720\text{ cm}^{-1}$ (largo)	$1400\text{ cm}^{-1}$	
Cu-O-Fe (Cu)	$625\text{ cm}^{-1}$		

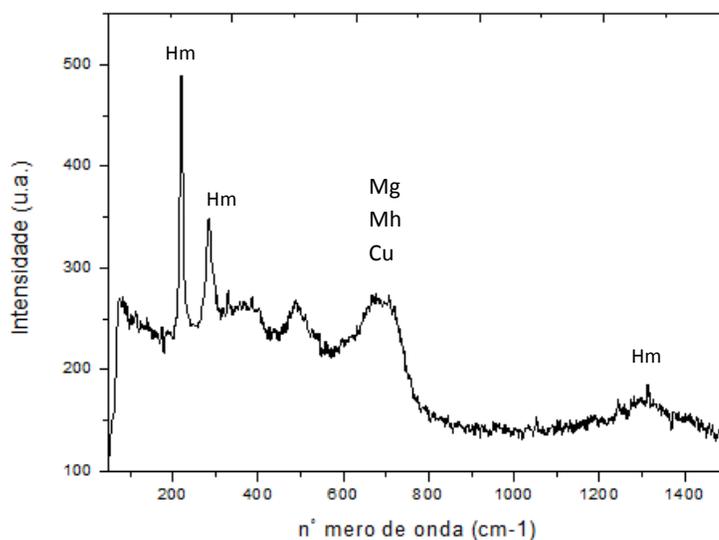


Figura 12 Espectro gerado por espectroscopia Raman de **MagSilicaCu0,5**

Para a proporção de cobre em 2,5 (%mol) observa-se que os picos característicos de hematita desaparecem, o que corrobora o difratograma de raios X, possivelmente coexistindo as fases magnetita e maghemita dos óxidos de ferro, e existe a possibilidade de existir o composto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , como pode ser visto na Figura 13.

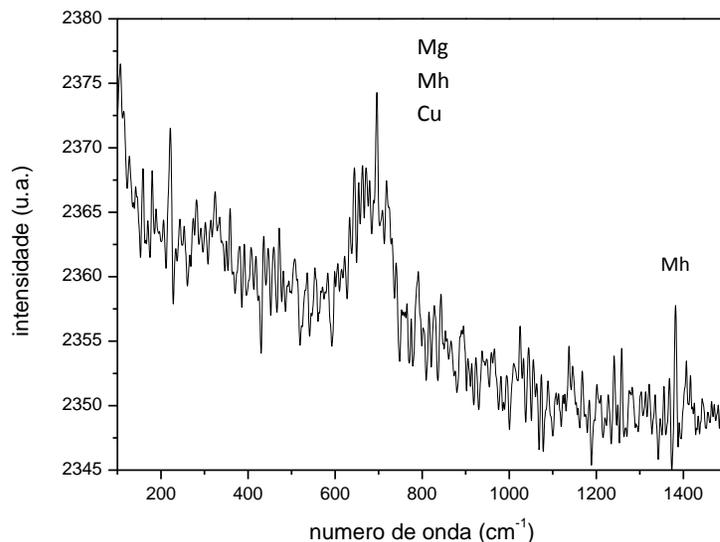


Figura 13 Espectro gerado por espectroscopia Raman de **MagSilicaCu2,5**

### 5.5 Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar

Os catalisadores foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar com detector de energia dispersiva de raios X (EDS) para se obter a morfologia e os elementos químicos neles presentes. Na Figura 14 mostra-se a micrografia do material MagSilicaCu0,5, que não apresenta aglomeração de partículas e demonstra um pó bem disperso.

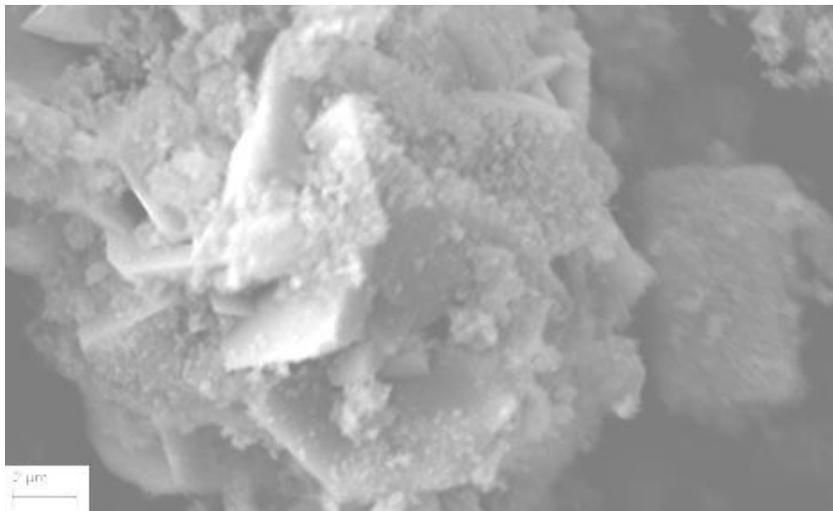


Figura 14 Micrografia com aproximação de 13.000 vezes de MagSÍlicaCu<sub>0,5</sub>

Já na Figura 15, de análise elementar, mostra-se quais átomos estão presentes no catalisador, tendo sido encontrados silício, oxigênio, ferro e cobre, que eram todos esperados a partir do método de síntese proposto.

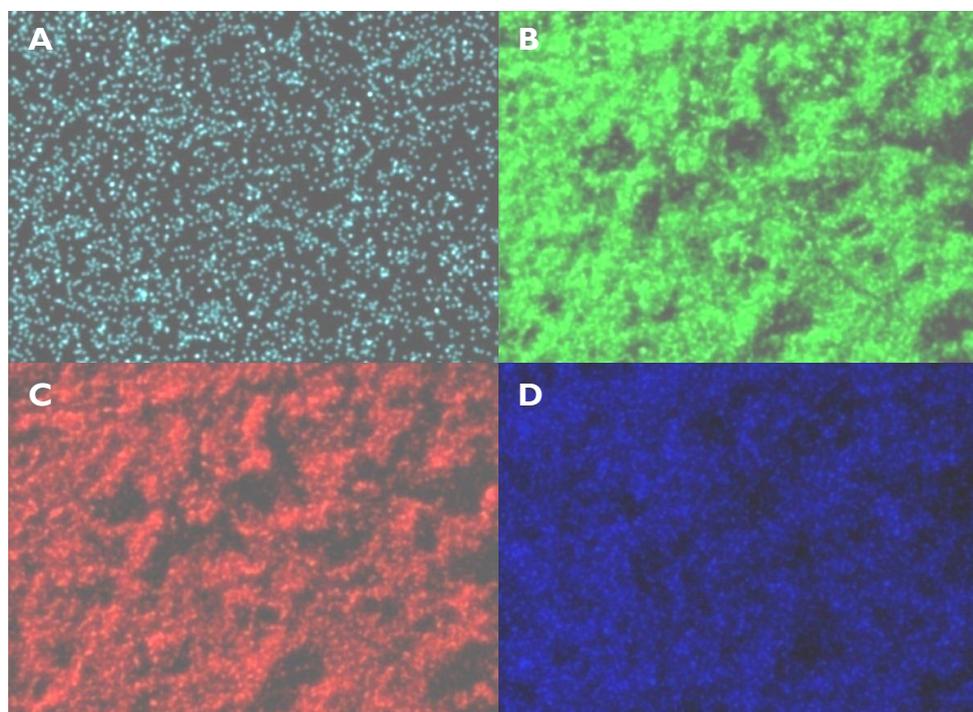


Figura 15 Análise elemental gerada pelo MAPS-EDS, do material MagSilicaCu0,5. (A) cobre; (B) silício; (C) oxigênio; (D) ferro

Para o material MagSilicaCu2,5 foi obtida a micrografia da Figura 16, também mostrando estar bem disperso e não aglomerado.

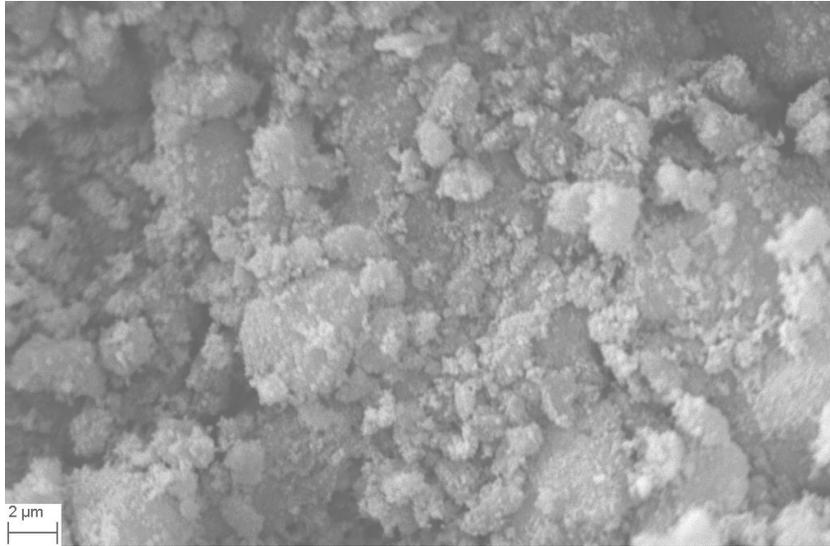


Figura 16 Micrografia com aproximação de 10.000 vezes de MagSíllicaCu<sub>2,5</sub>

A análise elementar segue os mesmos padrões do material anterior, tendo sido obtidos os átomos de silício, oxigênio, ferro e cobre, como mostrado na Figura 17.

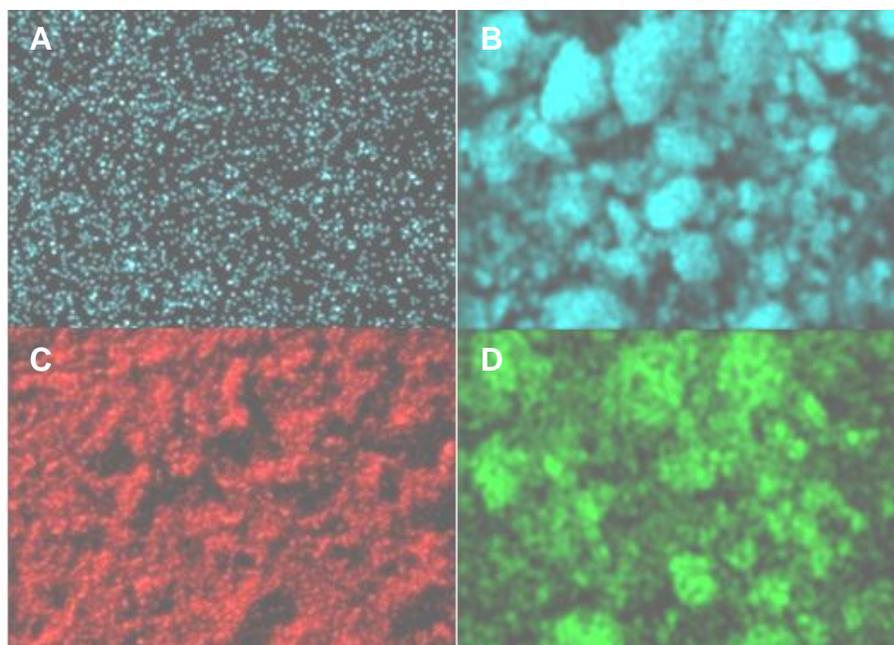


Figura 17 Análise elemental gerada pelo MAPS-EDS do material MagSilicaCu<sub>2,5</sub>.  
(A) cobre; (B) silício; (C) oxigênio; (D) ferro

## 5.6 Testes catalíticos

Nesta seção mostram-se alguns testes para a avaliação do potencial catalítico dos materiais preparados.

### 5.6.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

A decomposição de peróxido de hidrogênio foi estudada como primeira avaliação do potencial catalítico do material em questão. O peróxido é termodinamicamente pouco estável, decompondo-se a oxigênio molecular e água. A avaliação do volume de O<sub>2</sub> formado fornece, de maneira indireta, a habilidade do material em gerar radicais HO\* quando a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é verificada na presença de materiais orgânicos sequestradores de radicais.

Na Figura 18 é mostrado o gráfico do material MagSilicaCu2,5 em presença de água, em presença de corante orgânico azul de metileno e testando o lixiviado. Os outros catalisadores de cobre obtiveram resultados muito próximos e, por esse motivo, está sendo mostrado apenas um.

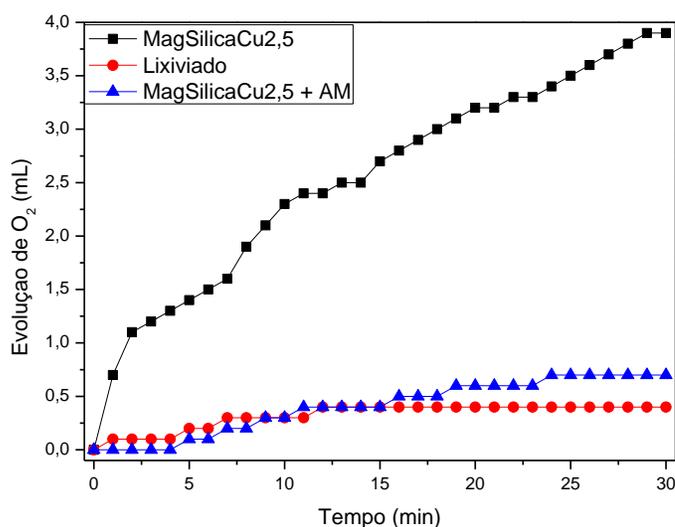


Figura 18 Evolução de O<sub>2</sub>

A partir desses resultados é possível inferir que o provável mecanismo de reação é do tipo radicalar.

### 5.6.2 Processo tipo Fenton

Para investigar o efeito dos materiais em relação à degradação do corante orgânico azul de metileno (AM), foi testado o processo tipo Fenton com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Foi utilizado o corante orgânico azul de metileno, por ser frequentemente utilizado como composto de referência, por sua alta solubilidade em água, facilidade operacional, baixa adsorção em óxidos de ferro e pela

natureza da molécula, bastante semelhante aos corantes têxteis e de difícil degradação (COSTA, 2005). O MagSíllicaCu<sub>0,5</sub> foi comparado com a magnetita pura e com o MagSíllicaCu<sub>2,5</sub>. Fez-se o estudo de adsorção também. Nesta parte do trabalho, as reações de oxidação do corante foram acompanhadas pelo monitoramento da absorbância visível da solução no comprimento de onda de 665 nm. O estudo cinético é mostrado na Figura 19.

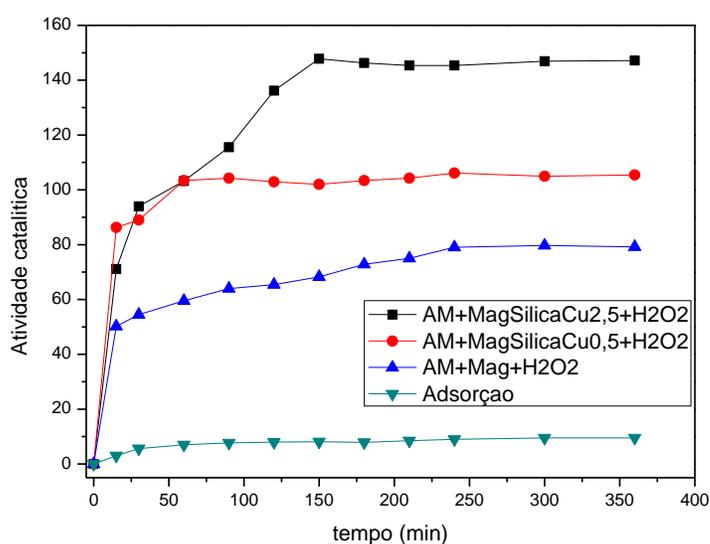


Figura 19 Estudo cinético tipo Fenton

Pode-se observar que, na medida em que se aumenta a proporção de cobre, há uma melhora no potencial catalítico para este tipo de reação, como mostrado nas equações a seguir.





O catalisador proposto tem um teor de ferro muito abaixo do composto de referência, como mostrado na Tabela abaixo.

Material	Teor de ferro	Teor de cobre	Teor de sílica
Mag	100%	0%	0%
MagSilicaCu0,5	14,5%	0,5%	85%
MagSilicaCu2,5	12,5%	2,5%	85%

Dessa forma, pode-se dizer que, mesmo abaixando significativamente a proporção de ferro do material, a inserção da sílica e do cobre como dopante confere um aumento substancial na atividade catalítica.

### 5.6.3 Processo tipo FotoFenton

Para os testes de eficiência fotocatalítica dos materiais também foi utilizado o corante orgânico azul de metileno, devidos aos fatos já citados anteriormente. Foram feitas algumas reações, a fim de comparar as atividades catalíticas dos materiais, em frascos diferentes contendo, em um o corante azul de metileno e peróxido de hidrogênio como composto de referência, em cada outro frasco contém um catalisador com peróxido de hidrogênio e corante azul de metileno, todos em presença de luz ultravioleta. Também foi feito o estudo de

adsorção dos materiais com a incidência de radiação e o estudo de degradação do corante exposto à luz, como mostrado na Figura 20.

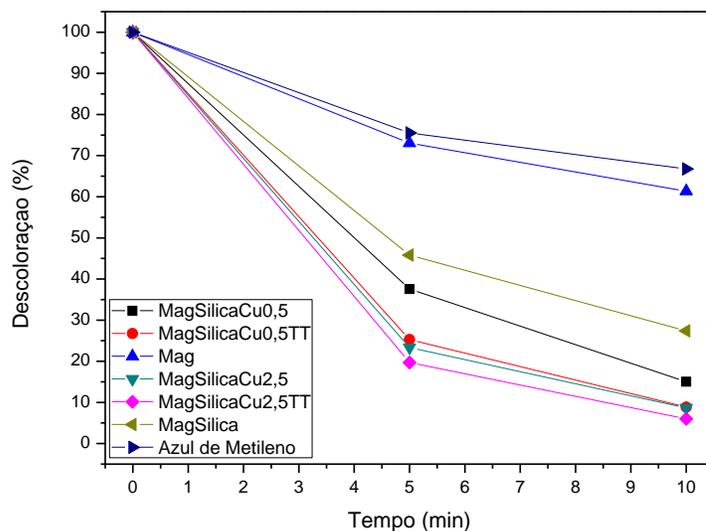


Figura 20 Estudo cinético da reação tipo fotoFenton

Neste estudo foram comparados os materiais de referência, Mag e MagSilica, com o padrão de azul de metileno, juntamente com os materiais dopados com cobre, mostrando que a inserção do cobre confere uma melhora significativa na degradação do composto orgânico, frente aos catalisadores de referência.

Neste caso, evidencia-se a grande melhora que o dopante gerou no catalisador como material final, que atua na facilidade e maior rapidez das trocas de elétrons na superfície. Em dez minutos, houve mais de 95% de descoloração do corante orgânico azul de metileno, seguindo as seguintes equações:





### **5.7 Considerações finais acerca dos materiais de cobre**

A partir das caracterizações feitas foi possível constatar que o método de síntese proposto foi capaz de obter um material suportado e dopado, homogêneo morfologicamente e com elevada atividade catalítica frente aos materiais de referência, destacando-se nas reações envolvendo luz ultravioleta. Tanto na reação tipo Fenton quanto na tipo FotoFenton a proporção de 2,5% de cobre conferiu melhores resultados.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA OS MATERIAIS QUE CONTÊM NÍQUEL

Foram obtidos dois materiais de referência e quatro materiais contendo níquel, como mostrado a seguir.

Magnetita pura	Mag	
Magnetita + sílica fumed	MagSílica	
Magnetita + sílica fumed + níquel 0,5%	MagSílicaNi0,5	
Magnetita + sílica fumed + níquel 0,5% tratado termicamente	MagSílicaNi0,5TT	
Magnetita + sílica fumed + níquel 2,5%	MagSílicaNi2,5	
Magnetita + sílica fumed + níquel 2,5% Tratado termicamente	MagSílicaNi2,5TT	

### 6.1 Análise termogravimétrica

Foi feita a análise termogravimétrica no composto de referência, MagSílica, para poder inferir a temperatura ideal para o tratamento térmico, visto na Figura 21.

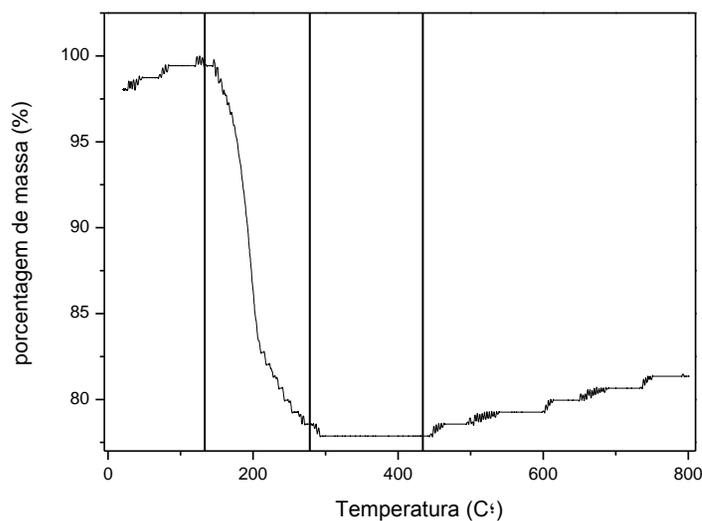


Figura 21 Curva de perda de massa para MagSíllica

O procedimento ocorreu sob atmosfera oxidante, observando-se uma perda de massa entre 150 e 290 °C, possivelmente decorrente da perda de água interna da sílica. Houve também um ganho de massa a partir de 450 °C, que se deve à oxidação da magnetita e sua mudança de fase para hematita. Nesse contexto foi escolhida a temperatura do tratamento térmico em 350 °C.

## 6.2 Difração de raios X

Os compostos apresentaram colorações diferentes partindo do preto, passando pelo acinzentado, o amarronzado até uma cor próximo ao laranja-escuro, mostrando que o dopante e o tratamento térmico podem interferir na coloração final do catalisador. Todos os seis materiais responderam à presença de um campo magnético externo. Na Figura 22 são apresentados os espectros de difração de raios X da magnetita pura e sua respectiva carta cristalográfica.

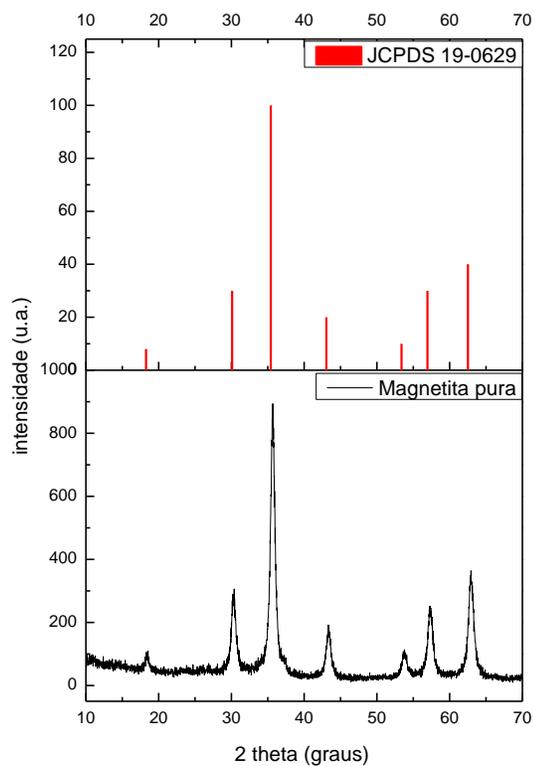


Figura 22 Difratoograma de raios X para a magnetita pura, obtido com radiação de cobre

A magnetita pura sintetizada corresponde perfeitamente à carta cristalográfica JCPDS 19-0629 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Na Figura 23 observa-se uma comparação dos difratogramas de raios X dos compostos de referência, Mag e MagSílica.

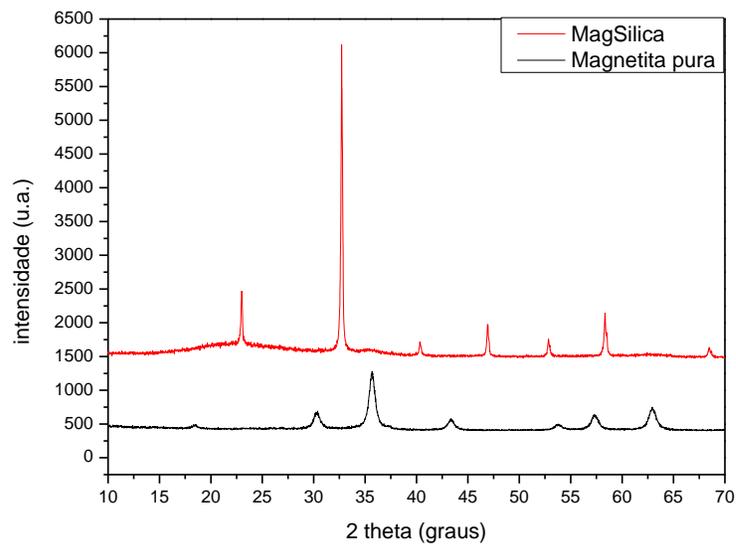


Figura 23 Difratoograma de raios X para a Mag e MagSilica, obtido com radiação de cobre

Nota-se que a inserção da sílica modificou o padrão da carta cristalográfica da fase magnetita, porém, o material continuou com características magnéticas.

Com relação à inserção dos dopantes e suas proporções, na Figura 24 observam-se as comparações dos difratogramas de raios X.

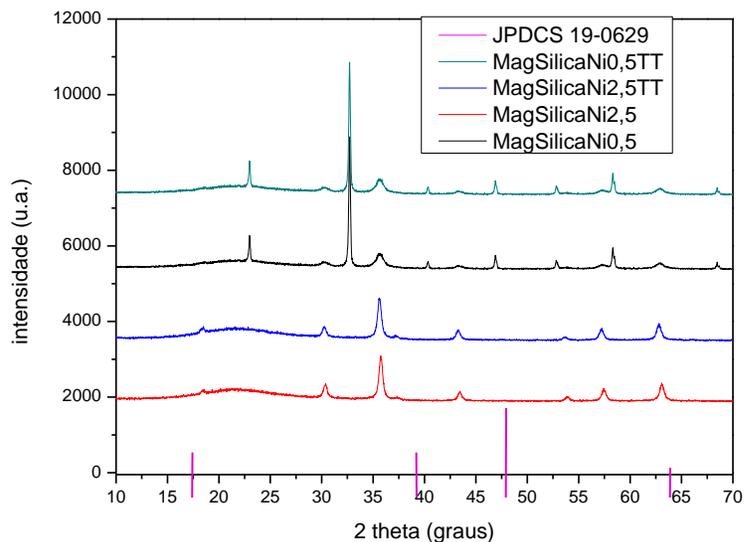


Figura 24 Difratoograma de raios X para os materiais dopados com níquel, obtido com radiação de Cobre

Fica demonstrado que a proporção do dopante níquel em 0,5% do total do catalisador também não estabiliza a fase de ferro como magnetita, da mesma forma como ocorre no material de referência MagSílica, tendo como base com os picos em mesmos ângulos, diferentemente da proporção do dopante níquel em 2,5% que consegue estabilizar a fase de ferro magnetita, tendo os picos difratados correlacionados com a carta cristalográfica de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  JCPDS 19-0629). Com esse padrão foi possível fazer uma correlação com a carta cristalográfica da ferrita de ferro níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  JCPDS 03-0875) para investigar a possibilidade de substituição isomórfica de alguns átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  por átomos de  $\text{Ni}^{2+}$ , como comparado na Figura 25.

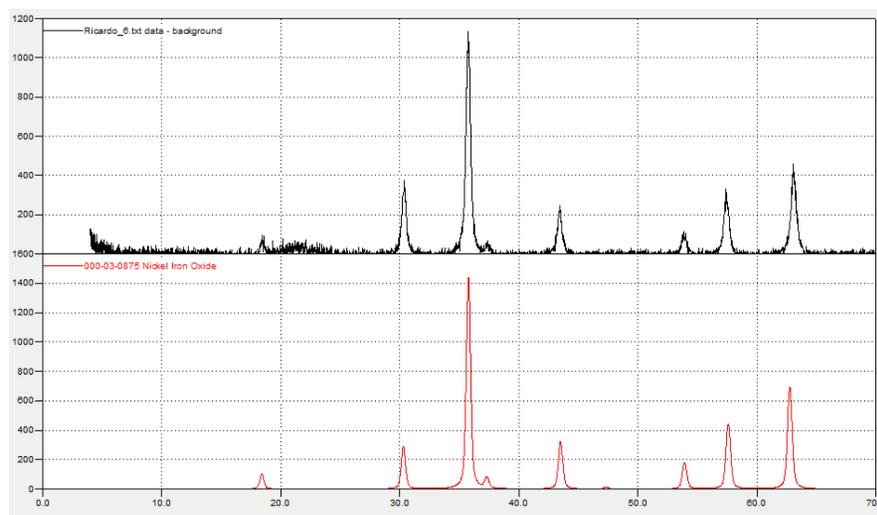


Figura 25 Comparação de DRX com  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , obtida com radiação de cobre

Dessa forma, pode-se avaliar que, para a técnica de difração de raios X, a proporção de 2,5% do dopante obteve melhor resultado para a produção de magnetitas e para a possibilidade de substituição isomórfica do óxido de ferro em questão.

### 6.3 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

Para investigar as bandas de absorção molecular na região do infravermelho foi feita a análise de FTIR, mostrada na Figura 26, na faixa de número de onda entre  $4.000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , sendo possível comparar as bandas de ligações da sílica com as bandas de ligações dos óxidos de ferro. A linha preta do espectro é tomada como referência, pois é sílica pura, e os catalisadores têm 85% de sílica como suporte.

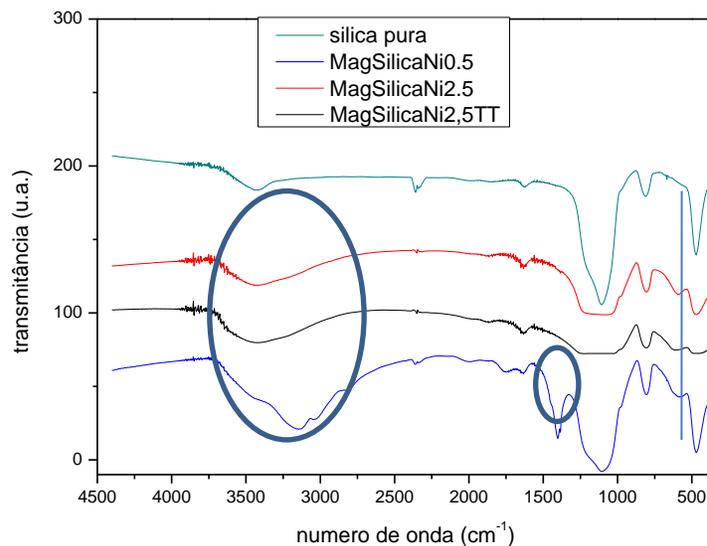


Figura 26 Espectro de infravermelho para os materiais de níquel

Na Tabela 2 é mostrado o número de onda em que as bandas de absorção molecular da sílica aparecem.

Tabela 2 Bandas de absorção da sílica

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
458	Deformação Si-O-Si
790	Estiramento simétrico Si-O
950	Estiramento assimétrico Si-OH
1030-1230	Estiramento assimétrico Si-O-Si
1640	Deformação de H-O-H
3680-3200	Estiramento dos grupos -OH

Fonte: Ferreira (2009)

As bandas de absorção molecular da sílica possivelmente estão se superpondo às bandas do dopante e à maior parte das bandas do óxido de ferro. Existem dois locais do espectro com bandas características de óxidos de ferro, entre  $3.740-3.640\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento de Fe-OH de superfície maghemita, a linha em torno de  $580\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento Fe-O de magnetita e maghemita, e próximo a  $1.400\text{ cm}^{-1}$ , apenas na linha azul, que corresponde à ferridrita.

#### 6.4 Espectroscopia Raman

Foram realizadas as análises de espectroscopia Raman no intuito de elucidar a mistura de fases dos óxidos de ferro propostas anteriormente. O espectro gerado pelo composto MagSilicaNi0,5% corrobora o difratograma de raios X, contendo bandas características das fases hematita, magnetita e maghemita, como visto na Tabela 3 e na Figura 27.

Tabela 3 Picos de espectroscopia Raman

Hematita (Hm)	$220\text{ cm}^{-1}$ (intenso)	$290\text{ cm}^{-1}$ (intenso)	$1320\text{ cm}^{-1}$
Magnetita (Mg)	$670\text{ cm}^{-1}$ (intenso)		
Maghemita (Mh)	$670-720\text{ cm}^{-1}$ (largo)	$1400\text{ cm}^{-1}$	
Ni-Fe (Ni)	$494\text{ cm}^{-1}$	$700\text{ cm}^{-1}$	

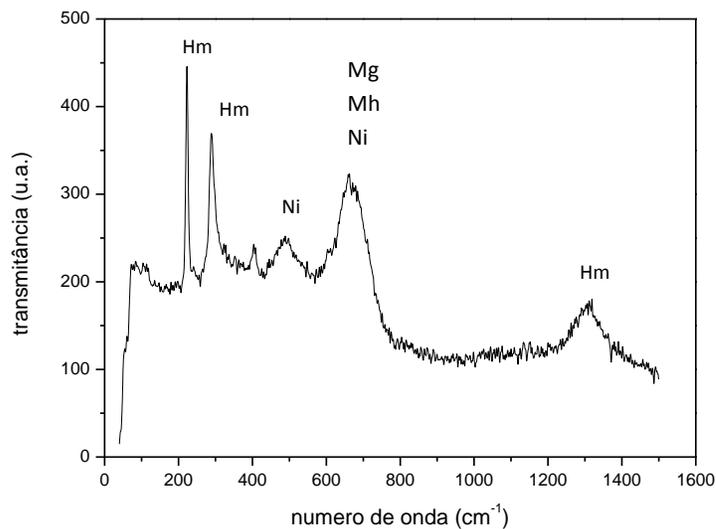


Figura 27 Espectro de Raman para o MagSílcaNi<sub>0,5</sub>

Para a proporção de níquel em 2,5 (%mol) observa-se que os picos característicos de hematita desaparecem, o que corrobora o difratograma de raios X, possivelmente coexistindo as fases magnetita e maghemita dos óxidos de ferro, e existe a possibilidade de existir o composto NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como pode ser visto na Figura 28.

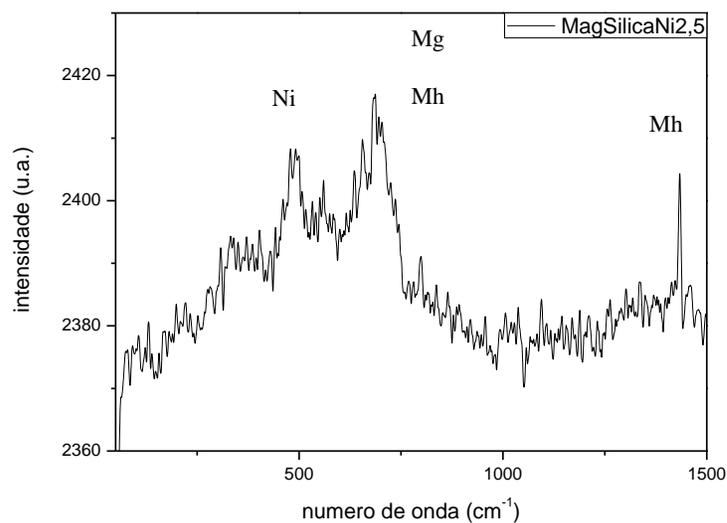


Figura 28 Espectro de Raman para o MagSilicaNi<sub>2,5</sub>

### 6.5 Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar

Os catalisadores foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar com detector de energia dispersiva de raios X (EDS) para se obter a morfologia e os elementos químicos presentes nos mesmos. Na Figura 29 observa-se a micrografia do material MagSilicaNi<sub>0,5</sub>, que não apresenta aglomeração de partículas e demonstra um pó bem disperso.

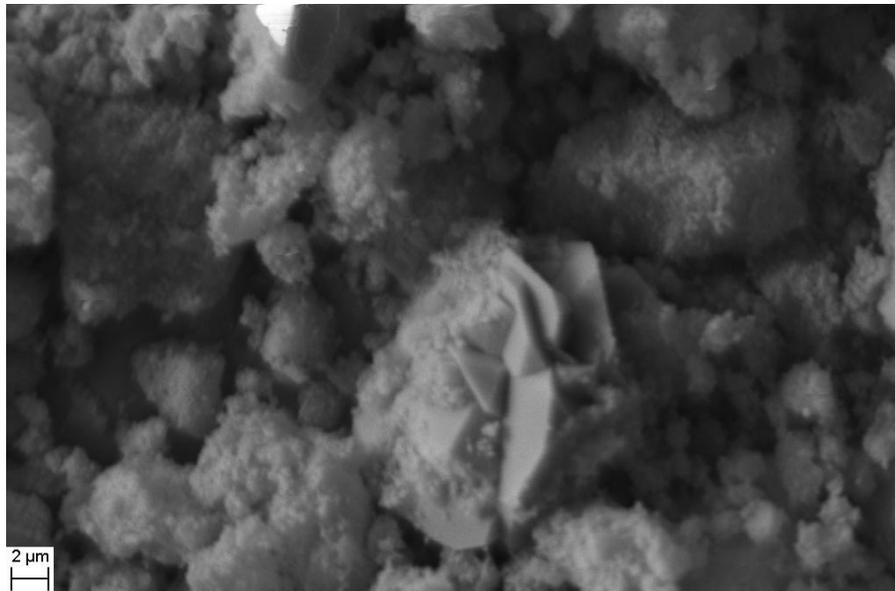


Figura 29 Micrografia com aproximação de 7.000 vezes de MagSiAlNi<sub>0,5</sub>

Já na Figura 30, de análise elemental, observa-se quais átomos estão presentes no catalisador, tendo sido encontrados silício, oxigênio, ferro e níquel, que eram todos esperados a partir do método de síntese proposto.

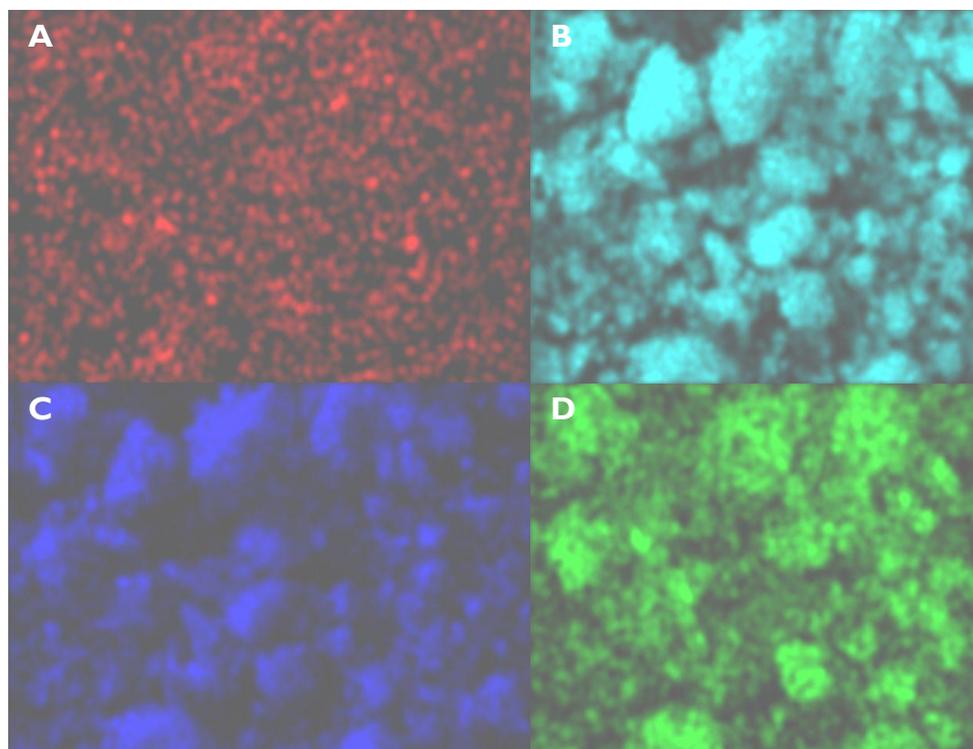


Figura 30 Espectro de análise elemental gerado pelo MAPS-EDS. (A) níquel, (B) silício, (C) oxigênio, (D) ferro

Para o material MagSilicaNi<sub>2,5</sub> foi obtida a micrografia da Figura 31, também mostrando estar bem disperso e não aglomerado.

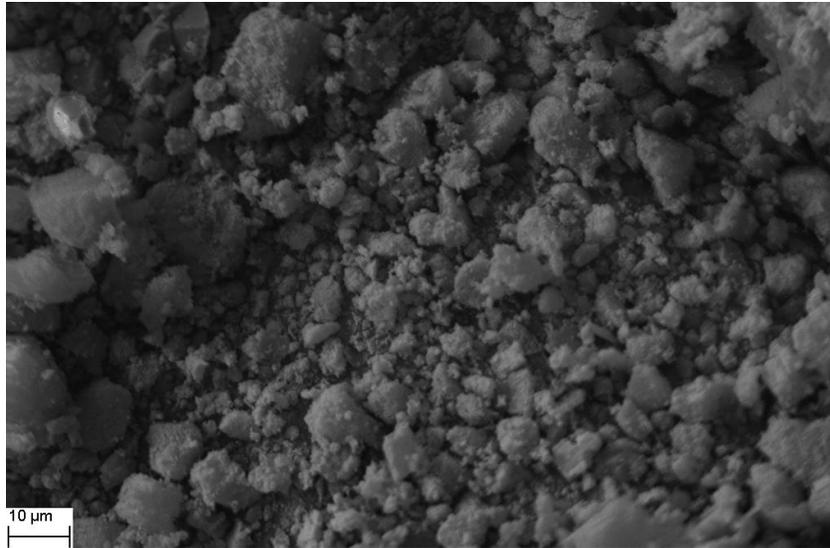


Figura 31 Micrografia com aproximação de 2.500 vezes de MagSílicaNi<sub>2,5</sub>

A análise elementar segue os mesmos padrões do material anterior, tendo sido obtidos os átomos de silício, oxigênio, ferro e níquel, como mostrado na Figura 32.

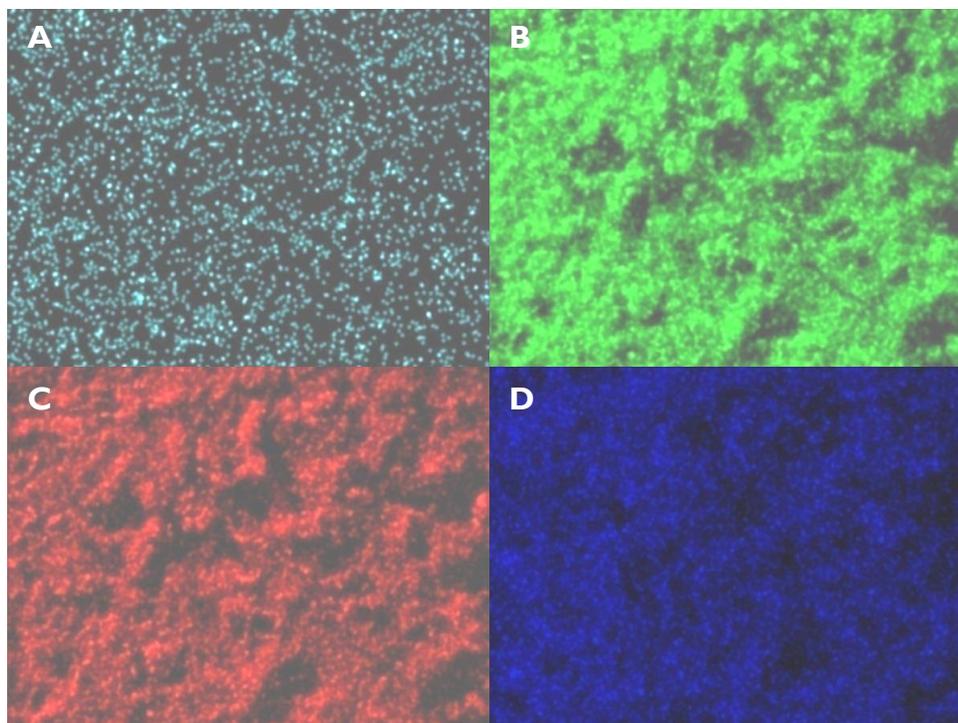


Figura 32 Análise elemental gerada pelo MAPS-EDS do material MagSilicaNi<sub>2,5</sub>. (A) níquel; (B) silício; (C) oxigênio; (D) ferro

## 6.6 Testes catalíticos

Nesta seção mostram-se alguns testes para a avaliação do potencial catalítico dos materiais preparados.

### 6.6.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

A decomposição de peróxido de hidrogênio foi estudada como primeira avaliação do potencial catalítico do material em questão. O peróxido é termodinamicamente pouco estável, decompondo-se a oxigênio molecular e água. A avaliação do volume de O<sub>2</sub> formado fornece, de maneira indireta, a

habilidade do material em gerar radicais HO\* quando a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é verificada na presença de materiais orgânicos sequestradores de radicais.

Na Figura 33 é mostrado o gráfico do material MagSilicaNi<sub>2,5</sub> em presença de água, em presença de corante orgânico azul de metileno e tentando o lixiviado. Os outros catalisadores de cobre obtiveram resultados muito próximos e, por esse motivo, está sendo mostrado apenas um.

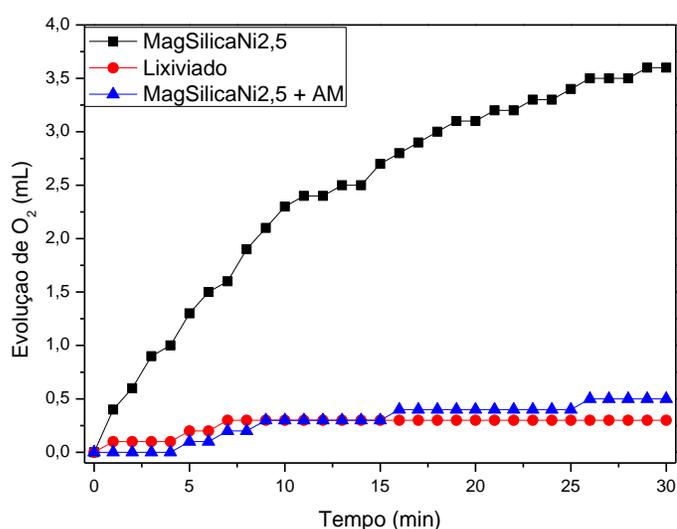


Figura 33 Evolução de O<sub>2</sub>

A partir desses resultados é possível inferir que o provável mecanismo de reação seja do tipo radicalar.

### 6.6.2 Processo tipo Fenton

Para investigar o efeito dos materiais em relação à degradação do corante orgânico azul de metileno (AM), foi testado o processo tipo Fenton com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Foi utilizado o corante orgânico azul de metileno, por ser

frequentemente utilizado como composto de referência, por sua alta solubilidade em água, facilidade operacional, baixa adsorção em óxidos de ferro e pela natureza da molécula, bastante semelhante aos corantes têxteis e de difícil degradação (COSTA, 2005). O MagSílicaNi<sub>0,5</sub> foi comparado com a magnetita pura e com o MagSílicaNi<sub>2,5</sub> e foi realizado o estudo de adsorção também. Nessa parte do trabalho, as reações de oxidação do corante foram acompanhadas pelo monitoramento da absorbância visível da solução no comprimento de onda de 665 nm. O estudo cinético é mostrado na Figura 34.

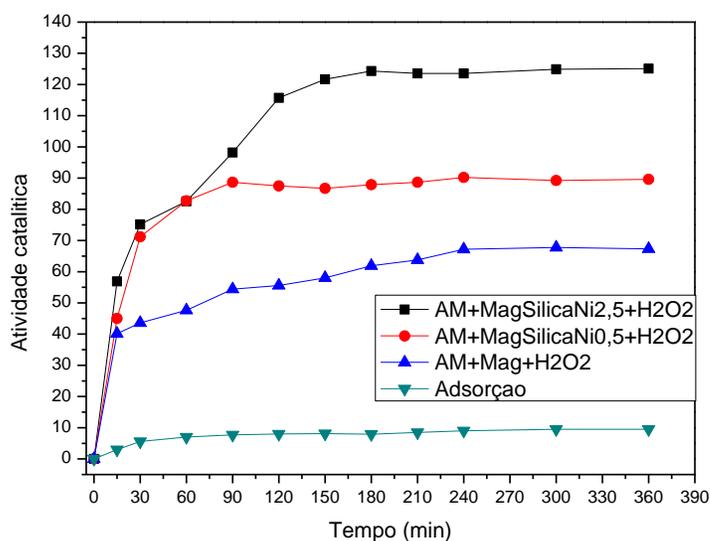


Figura 34 Estudo cinético tipo Fenton

Pode-se observar que, na medida em que se aumenta o teor de níquel do material, melhora-se a atividade catalítica. O catalisador proposto tem um teor de ferro muito abaixo ao composto de referência, como mostrado na Tabela abaixo.

Material	Teor de ferro	Teor de níquel	Teor de sílica
Mag	100%	0%	0%
MagSilicaNi0,5	14,5%	0,5%	85%
MagSilicaNi2,5	12,5%	2,5%	85%

Dessa forma, pode-se dizer que, mesmo abaixando significativamente a proporção de ferro do material, a inserção da sílica e do níquel como dopante confere um aumento substancial na atividade catalítica.

### 6.6.3 Processo tipo FotoFenton

Para os testes de eficiência fotocatalítica dos materiais também foi utilizado o corante orgânico azul de metileno, devidos aos fatos já citados anteriormente. Foram feitas algumas reações, a fim de comparar as atividades catalíticas dos materiais, em frascos diferentes contendo, em um o corante azul de metileno e peróxido de hidrogênio como composto de referência, em cada outro frasco contém um catalisador com peróxido de hidrogênio e corante azul de metileno, todos em presença de luz ultravioleta. Também foi feito o estudo de adsorção dos materiais com a incidência de radiação e o estudo de degradação do corante exposto à luz, todos mostrados na Figura 35.

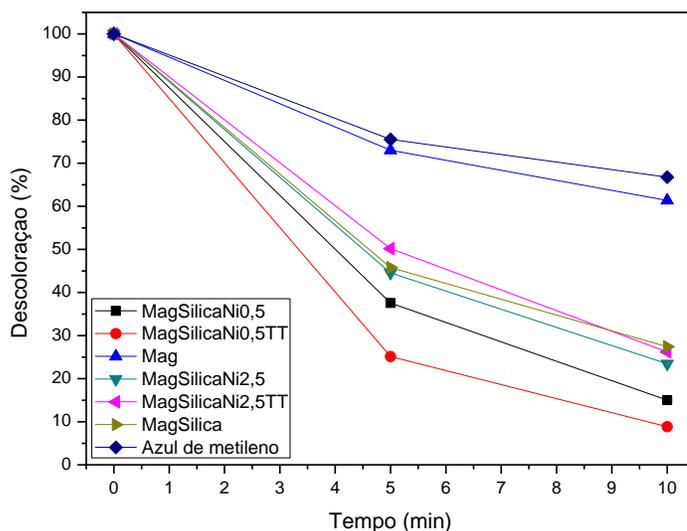


Figura 35 Estudo cinético da reação tipo fotoFenton

Neste estudo foram comparados os materiais de referência, Mag e MagSilica, com o padrão de azul de metileno, juntamente com os materiais dopados com níquel, mostrando que a inserção do metal confere uma melhora significativa na degradação do composto orgânico frente aos catalisadores de referência.

Neste caso, evidencia-se a grande melhora que o dopante gerou no catalisador como material final, que atua na facilidade e maior rapidez das trocas de elétrons na superfície, sendo que em dez minutos houve mais de 92% de descoloração do corante orgânico azul de metileno.

### **6.7 Considerações finais acerca dos materiais de níquel**

A partir das caracterizações feitas, foi possível constatar que o método de síntese proposto foi capaz de obter um material suportado e dopado, homogêneo morfológicamente e com elevada atividade catalítica frente aos materiais de referência. Na reação tipo Fenton, a proporção de níquel que conferiu melhores resultados foi com 2,5% e, no caso da reação tipo fotoFenton, a proporção de 0,5% de níquel se mostrou mais interessante.

## 7 CONCLUSÕES GERAIS

Com os estudos de caracterização pode-se concluir que o primeiro objetivo foi alcançado, mostrando que a síntese de um material magnético dopado e suportado em sílica foi obtida, mostrada e corroborada pelos métodos de mapeamentos no MEV-EDS, pelas bandas de absorção características no RAMAN e pelos espectros gerados no DRX.

Os materiais dopados com cobre se apresentaram bastante eficientes em reações tipo Fenton e mais promissores para a reação de fotodegradação (pelo aumento das características de fotossensibilidade), quando comparados aos materiais de referência, tendo a melhor proporção de cobre encontrada sido com 2,5%. Já para os catalisadores dopados com níquel observou-se o contrário, com boas propriedades catalíticas em reações tipo fotoFenton, porém, com grande eficiência em reações tipo Fenton (sem a presença de luz ultravioleta), sendo que, na reação tipo Fenton, a proporção de níquel que conferiu melhores resultados foi com 2,5%. Já no caso da reação tipo FotoFenton, a proporção de 0,5% de níquel se mostrou mais interessante.

A inserção da sílica como suporte fumed ( $200\text{m}^2/\text{g}$ ) promoveu um aumento da disponibilidade da fase ativa dos catalisadores, tornando-os cerca de 100% com maior potencial catalítico frente aos materiais de referência.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, Y. M. Z. et al. Nano-crystalline copper ferrites from secondary iron oxide (mill scale). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 321, n. 3, p. 181-187, Feb. 2009.
- ARAUJO, G. A.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 181-185, abr./maio 2002.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gelprocessing**. San Diego: Academic, 1990. 912 p.
- BUMB, A. et al. Synthesis and characterization of ultra-small superparamagnetic iron oxide nanoparticles thinly coated with silica. **Nanotechnology**, Cairo, v. 19, n. 33, Aug. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2600798/>>. Acesso em: 10 out. 2015.
- CARDOSO, F. P. et al. Effect of tungsten doping on catalytic properties of niobium oxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 702-709, Apr. 2012.
- CARNEIRO, A. G.; RANGEL, M. C. **Influência do cobre na formação e estabilidade da fase ativa em catalisadores de HTS**. Salvador: UFBA, 1999. v. 2, 90 p.
- COEY, J. M. D. Atomic energy review, clays minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer. **Spectroscopy**, Cracow, v. 18, p. 1-124, 1975.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, R. M. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2<sup>nd</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 703 p.
- COSTA, R. C. C. **Novos processos avançados de oxidação a base de óxidos de ferro**. 2005. 155 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

COSTA NETO, B. P. da. **Micropartículas de quitosana estruturadas comaerosil®: estabilidade, adsorção, encapsulação e liberação de substâncias ativas.** 2014. 187 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

DENG, Y. W. et al. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 262, n. 1/3, p. 87-93, July 2005.

DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, New York, v. 42, n. 1, p. 35-56, Apr. 2002.

DRY, M. E.; PLESSIS, J. A. K.; LEURITZ, G. The influence of structural promoters on the surface properties of reduced magnetite catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 6, n. 2, p. 194-199, Oct. 1966.

ESPERIDIÃO, I. M.; NÓBREGA, O. **Os metais e o homem.** São Paulo: Ática, 1999. 72 p.

FARRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. **Fundamentals of industrial catalytic processes.** London: Blackie Academic & Professional, 1997. 460 p.

FERREIRA, R. V. **Síntese de caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita.** 2009. 54 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

FIGUEIREDO, J.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 54 p.

GIRGINOVA, P. I. et al. Silica coated magnetite nano particles for magnetic removal of Hg<sup>2+</sup> from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 345, n. 2, p. 234-240, May 2010.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.

HADJIIVANOV, K. FTIR study of CO and NH<sub>3</sub> co-adsorption on TiO<sub>2</sub> (rutile). **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 135, p. 331-338, 1998.

HONG, S.; RHEE, I. Signal loss in the T2-weighted magnetic resonance images by using an USPIO-particle contrast agent. **Journal of the Korean Physical Society**, Seoul, v. 51, n. 4, p. 1453-1456, Oct. 2007.

HUHEEY, J. E. **Química inorgânica, princípios de estrutura e reatividade**. São Paulo: Harla, 1981. 950 p.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: J. Wiley, 1979. 896 p.

IONESCU, A. et al. Study of  $\gamma$ -alumina surface reactivity: adsorption of water and hydrogen sulfide on Octahedral aluminum sites. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, n. 36, p. 9359-9366, Aug. 2002.

JUNG, K. T.; BELL, A. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zircônia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 163, n. 1/2, p. 27-42, Dec. 2000.

KERFOOT, D. G. E. Nickel. In: ULLMANN'S encyclopedia of industrial chemistry. Alberta: Wiley-VCH, 2000. p. 191.

LECONTE, M. An approach to the mechanism of C-C bond formation and cleavage on the metal surfaces using model elementary reactions steps of organometallic chemistry. **Journal of Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 86, p. 205-220, 1994.

LEE, J. D. **Química inorgânica**. 4. ed. São Paulo: E. Blucher, 1997. 527 p.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: E. Blücher, 2000. 544 p.

LEE, J. Y. et al. The CO removal performances of Cr-free Fe/Ni catalysts for high temperature WGS under LNG reformat condition without additional steam. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 36, n. 14, p. 8173-8180, July 2011.

LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 46, p. 1222-1224, 2007.

MÁRQUEZ, A.; SANZ, J. F. Adsorption of Pd atoms on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a density functional study of metal-support interactions. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 238, n. 1/4, p. 82-85, Nov. 2004.

MARTINEZ-MERA, I. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles without surfactant at room temperature. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, n. 23/24, p. 4447-4451, Sept. 2007.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 17, p. 1247-1248, 1981.

MAZALEYRAT, F. et al. Silica coated nanoparticles: synthesis, magnetic properties and spin structure. **Alloys and Compounds**, Beijing, v. 483, n. 1/2, p. 473-478, Aug. 2009.

MEKHEMER, G. A. H.; BALBOUL, B. A. A. Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 19-29, June 2001.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 113, n. 6, p. 4391-4427, Jan. 2013.

MURAD, E.; SCHWERTMANN, U. Temporal stability of a fine-grained magnetite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 41, p. 111-113, 1993.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 34, p. 281-305, 1997.

PERGHER, S. B. C. et al. Study of ZSM-5 zeolite synthesis from natural clays. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 751, maio/jun. 2005.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

PYUN, S. I.; BAEK, J. T. Microstructural dependence of permeability and permeability spectra in Ni-Ni ferrites. **American Ceramic Society Bulletin**, Easton, v. 64, n. 4, p. 602-605, 1985.

SANTANA, G. P. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008.

SILVA, M. J.; BERNADOU, J. P.; GARCIA, A. Purificação do ferro e sua caracterização através de propriedades magnéticas. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 49., 1994, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1994. p. 21-27.

STIXRUDE, L.; WASSERMAN, E.; COHEN, R. E. Composition and temperature of Earth's inner core. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 102, n. B11, p. 24729-24739, 1997.

STUTZ, C. et al. Super paramagnetic core-shell nanoparticles as solid supports for peptide synthesis. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 48, p. 7176-7178, June 2012.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1/4, p. 65-77, Feb. 2003.

TANVEER, A. et al. Silica-coated iron-oxide nanoparticles synthesized as a T2 contrast agent for magnetic resonance imaging by using the reverse Micelle method. **Korean Physical Society**, Seoul, v. 57, n. 6, p. 1545-1549, Dec. 2010.

TORQUATO, R. A. et al. Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 55-62, jan./mar. 2008.

WATANABE, K. et al. High temperature water-gas shift reaction over hollow Ni-Fe-Al oxide nano-composite catalysis prepared by the solution-spray plasma technique. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, p. 1952-1955, 2009.

YOON, T. J. et al. Specific targeting, cell sorting and bioimaging with smart magnetic silica core-shell nanomaterials. **Small**, Weinheim, v. 2, n. 2, p. 209-215, 2006.